

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 79 10397

⑭ **Compositions de bases de Mannich dispersantes, leur préparation et leur application comme additif pour huile lubrifiante.**

⑮ Classification internationale (Int. Cl.²). **C 10 M 1/38//F 01 M 11/00.**

⑯ Date de dépôt **24 avril 1979, à 15 h 54 mn.**

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : ***Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 1er mai 1978, n. 901.919 au nom de John M. King.***

⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 30-11-1979.**

㉑ Déposant : Société dite : **CHEVRON RESEARCH COMPANY**, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

㉒ Invention de :

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑.

㉔ Mandataire : **Rinuy, Santarelli.**

La présente invention concerne de nouvelles bases de Mannich ainsi que leur emploi à titre d'additifs d'huiles lubrifiantes.

Pour toute une série de raisons, on utilise à l'heure actuelle des carburants à teneur en soufre élevée, en particulier dans les moteurs marins. En présence d'oxygène, cette haute teneur en soufre entraîne la formation d'acides du soufre corrosifs, en particulier l'acide sulfurique. Pour éviter l'endommagement du moteur par ces acides du soufre, il est nécessaire de les neutraliser à l'aide d'une matière basique. Cette matière basique est ordinairement un additif présent dans l'huile employée pour la lubrification du moteur. Etant donné que l'on utilise des carburants à teneur de plus en plus élevée en soufre, il est nécessaire d'incorporer à l'huile lubrifiante un réservoir de plus en plus important d'alcalinité afin de neutraliser les acides en question. Cependant, lorsque l'on utilise les additifs classiques comme les phénates de calcium, un accroissement de la quantité d'additif entraîne une augmentation de la formation des cendres, ce qui porte préjudice au moteur.

La présente invention a également pour objet un additif pour huile lubrifiante qui est efficace pour neutraliser les acides du soufre. L'invention a encore pour objet un additif pour huile lubrifiante qui constitue également un agent dispersant efficace. L'invention a aussi pour objet un additif qui peut neutraliser d'importantes quantités de ces acides avec une formation concomitante de cendres moins élevée que les additifs classiques.

La présente invention a donc plus particulièrement pour objet un procédé de préparation d'un additif pour huile lubrifiante, caractérisé en ce que l'on condense du formaldéhyde et une polyamine avec un mélange phénolique contenant du soufre constitué de 1°) 5 à 40% d'un alkylphénol sulfuré et 2°) 95 à 60% de phénol alkylé avec du polyisobutène de 6 à 128 atomes de carbone ou d'un mélange dudit phénol alkylé avec du polyisobutène et de phénol alkylé par un tétramère du propylène.

De préférence, le procédé conforme à la présente invention se caractérise par la condensation de 0,5 à 0,85 mole de formaldéhyde, d'au moins 0,3 mole de polyamine et de 1,0 mole d'un mélange phénolique contenant du soufre constitué de

1°) 5 à 40% d'un alkylphénol sulfuré et 2°) 95 à 60% d phénol alkylé par du polyisobutène de 16 à 128 atomes de carbone ou d'un mélange dudit phénol alkylé par du polyisobutène et de phénol alkylé par un tétramère du propylène.

5 Le sel de métal alcalino-terreux du produit de condensation engendré par la mise en oeuvre du procédé conforme à l'un quelconque des paragraphes immédiatement précédents peut être formé en neutralisant le produit de condensation à l'aide d'un hydroxyde ou oxyde de métal alcalino-terreux.

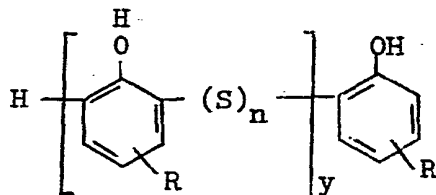
10 La présente invention concerne également un additif pour huile lubrifiante choisi parmi un produit de condensation de base de Mannich et ses sels de métaux alcalino-terreux , caractérisé en ce que la base de Mannich se prépare en condensant du formaldéhyde et une polyamine avec un mélange phénolique con-
15 tenant du soufre constitué de 1°) 5 à 40% d'un alkylphénol sulfuré et 2°) 95 à 60% de phénol alkylé par du polyisobutène de 16 à 128 atomes de carbone ou d'un mélange dudit phénol alkylé par du polyisobutène et de phénol alkylé par un tétramère du propylène.

20 La présente invention concerne également une composition d'huile lubrifiante ou un concentré d'huile lubrifiante contenant un additif conforme au paragraphe immédiatement précédent.

25 Il est bien entendu que les pourcentages auxquels on se réfère ci-dessus sont des pourcentages pondéraux.

Le composant 1) du mélange phénolique contenant du soufre est un alkylphénol sulfuré oléosoluble. Les spécialistes de la technique savent que ces matières peuvent s'utiliser dans des huiles lubrifiantes. Elles contiennent habituellement de 4
30 à 20% en poids de soufre et, plus précisément, 8 à 18% en poids de soufre.

On peut les préparer en combinant du phénol substitué par au moins un groupe alkyle d'environ 8 à 130 atomes de carbone et du soufre en présence d'oxyde de calcium. Pour
35 la plus grande part, ces alkylphénols sulfurés peuvent être représentés par la formule suivante :



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C_{18} à C_{130} , n représente un nombre entier qui varie de 1 à 8, principalement égal à 1 ou à 2 et y représente un nombre entier dont la valeur varie de 1 à 9. Un alkylphénol sulfuré préféré comporte une
5 partie alkyle possédant de 8 à 36 atomes de carbone. Un procédé commode de préparation de tels alkylphénols sulfurés peut se lire dans la description du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.741.896, qui est incorporée au présent mémoire à titre de référence.

10 Le composant de départ préparé en alkylant du phénol par un tétramère du propylène est un produit bien connu des spécialistes de la technique. Il est également connu sous l'appellation de tétrapropénylphénol ou dodécylphénol.

Le composant de départ préparé en alkylant du
15 phénol par un polyisobutène de 16 à 128 atomes de carbone peut aisément être obtenu à partir d'une matière disponible dans le commerce, par mise en oeuvre de procédés bien connus des spécialistes de la technique. On peut se procurer des polyisobutènes intéressants à la Chevron Chemical Company.

20 Les polyisobutènes préférés sont ceux qui comportent une moyenne de 32 à 100 atomes de carbone.

Bien que le produit conforme à la présente invention puisse se préparer en utilisant l'alkylphénol sulfuré et du polyisobuténylphénol ou un mélange de celui-ci et de tétrapro-
25 pénylphénol à titre de matière de départ, le produit préféré se prépare à partir d'un mélange d'un alkylphénol sulfuré, de tétrapropénylphénol et de polyisobuténylphénol. Lorsque l'on utilise un tel mélange d'alkylphénols, on peut utiliser n'importe quel rapport du polyisobuténylphénol au tétrapropénylphénol. De préférence,
30 le mélange contient de 95 à 30% de phénol alkylé par le tétramère du propylène et 5 à 70% de phénol alkylé par le polyisobutène.

Le pourcentage de chaque composant phénolique des groupes 1 et 2 employés dans le mélange phénolique est basé sur les équivalents de phénol (calculés à partir de l'indice hydroxyle
35 mesuré) de chacun d'entre eux.

Les polyamines utilisées pour préparer les nouvelles compositions conformes à l'invention sont les éthylène amines bien connues, plus spécifiquement l'éthylène diamine, la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, la tétraéthylène penta-
40 mine et la pentaéthylène hexamine. Ces composés se préparent

habituellement par la réaction d'un chlorure d'alkylène sur de l'ammoniac. La réaction engendre un mélange quelque peu complexe d'alkylène amines, y compris certains produits de condensation cycliques. Ces mélanges entrent également dans la définition du
5 terme "polyamine".

Entrent également dans la définition du terme "polyamine" les amines préparées par réaction de l'acrylonitrile sur une éthylène amine telle que décrite plus haut, ou sur une amine de la formule $H_2N-(CH_2)_xNH_2$ dans laquelle x est égal à
10 3 à 6, cette opération étant suivie de la réduction de l'intermédiaire ainsi obtenu. Par exemple, le produit préparé à partir d'éthylène amine et d'acrylonitrile aurait la formule : $H_2N-(CH_2)_3NH-(CH_2)_2NH-(CH_2)_3NH_2$. La polyamine préférée à utiliser aux fins de mise en oeuvre du procédé selon l'invention est la
15 diéthylène triamine.

Les bases de Mannich qui interviennent pour la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention peuvent se préparer selon des procédés classiques déjà décrits dans la littérature technique. Il est préférable de préparer les bases de
20 Mannich en faisant réagir 1 mole du mélange phénolique contenant du soufre sur 0,5 à 0,85 mole de formaldéhyde et au moins 0,3 mole de polyamine. On réalise la réaction à une température de 25 à 140°C, de préférence 25 à 130°C et en présence d'un solvant approprié, tel que le benzène ou le toluène, que l'on peut récupérer du produit de la réaction. Si on le souhaite, on peut
25 réaliser la réaction dans une huile lubrifiante minérale et on récupère le produit de condensation sous forme de concentré d'huile lubrifiante.

Les sels de métaux alcalino-terreux des bases de
30 Mannich qui conviennent à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention constituent des additifs pour huiles lubrifiantes particulièrement intéressants. Les sels de métaux alcalino-terreux préférés sont ceux de calcium et de magnésium.

On prépare les sels de métaux alcalino-terreux des
35 bases de Mannich par mise en oeuvre de procédés classiques, par exemple, en traitant la base de Mannich par une source de cations de métaux alcalino-terreux, par exemple l'oxyde (oxyde de calcium) ou l'hydroxyde (hydroxyde de calcium) ou le méthylate de magnésium, en présence d'un promoteur, tel que l'eau, l'éthylène-glycol,
40 le butyl-cellosolve, le propylène-glycol, le 1,3-butylène-glycol,

le méthylcarbitol, la diéthanol amine, la N-méthyldiéthanolamine, le diméthylformamide, le N-méthyl-acétamide ou le diméthyl-acétamide. Comme promoteurs préférés, on peut citer l'eau, l'éthylène-glycol et le diméthyl-acétamide. Le promoteur le plus
5 avantageux est l'éthylène-glycol. On réalise la réaction à une température de 100 à 175°C. Après l'achèvement de la réaction, on distille le produit à haute température, telle que 175-202°C et sous pression réduite, par exemple 20 mm de Hg, de manière à chasser toute polyamine de faible poids moléculaire non entrée
10 en réaction, telle que l'éthylène diamine et la diéthylène triamine et d'autres composants volatils.

Les bases de Mannich et leurs sels de métaux alcalino-terreux conformes à l'invention fournissent une source de base d'indice d'alcalinité élevé pour des compositions d'huiles lubri-
15 fiantes. Les sels de métaux alcalino-terreux fournissent un indice d'alcalinité particulièrement élevé pour une teneur en cendres plus faible que celle qui est présente dans les agents dispersants classiques et dans les agents de neutralisation d'acides utilisés dans des additifs d'huiles lubrifiantes, et, plus parti-
20 culièrement, dans des huiles lubrifiantes pour la lubrification des cylindres des moteurs marins.

L'indice d'alcalinité est un moyen de spécifier l'ampleur avec laquelle on peut rendre la partie phénate de la base de Mannich superbasique. L'indice d'alcalinité donne égale-
25 ment une mesure des propriétés de neutralisation d'acide du composé en question. Le procédé pour déterminer l'indice d'alcalinité d'une composition est décrit dans le procédé ASTM D-2896. En bref, l'indice d'alcalinité est l'indice de basicité totale donné sous forme de milligrammes d'hydroxyde de potassium par
30 gramme d'échantillon. C'est la quantité d'acide perchlorique, exprimée sous forme du nombre équivalent de milligrammes d'hydroxyde de potassium qui sont nécessaires pour neutraliser tous les constituants basiques dans un gramme d'échantillon. Par exemple, si une composition possède la même capacité de neutra-
35 lisation d'acide par gramme que 10 mg d'hydroxyde de potassium, la composition reçoit un indice d'alcalinité de 10. La limite inférieure de l'indice d'alcalinité est de 0 pour un phénate neutre. Des indices de 200 à 260 sont tout particulièrement sou-
40 exposés aux produits de décomposition de carburants diesel

contenant du soufre. Au surplus, l'indice d'alcalinité élevé est obtenu avec une quantité de cendres provenant du sel de calcium pour les produits conformes à l'invention, inférieure à celle qui serait présente si l'on utilisait des additifs à base de phénates de métaux classiques.

On prépare des compositions lubrifiantes en mélangeant, conformément à des techniques classiques, la quantité appropriée de la base de Mannich ou de son sel de métal alcalino-terreux à une huile lubrifiante. Le choix de l'huile de base particulière dépend de l'application envisagée du lubrifiant et de la présence d'autres additifs. De manière générale, la quantité de la base de Mannich ou de son sel de métal alcalino-terreux utilisée dans l'huile lubrifiante varie de 0,1 à 40% en poids et, de préférence, de 3 à 35% en poids.

Les huiles lubrifiantes que l'on peut utiliser aux fins de la présente invention comprennent toute une série d'huiles hydrocarbonées, comme celles à base naphténique, à base paraffinique et à base mixte. Les huiles lubrifiantes peuvent s'utiliser individuellement ou en combinaison et possèdent généralement une viscosité qui varie de 50 à 5000 SSU et, habituellement, de 100 à 1500 SSU à 38°C.

Dans de nombreux cas, il peut être avantageux de former des concentrés de la base de Mannich ou de ses sels de métaux alcalino-terreux dans un véhicule liquide. Ces concentrés fournissent un moyen commode de manipulation et de transport des additifs selon l'invention, avant leur dilution et leur emploi ultérieurs. La concentration de la base de Mannich ou du sel de métal alcalino-terreux de la base de Mannich dans les concentrés peut varier de 40 à 85% en poids, bien qu'il soit préférable de maintenir la concentration entre environ 50 et 70% en poids.

Lorsqu'on le souhaite, on peut incorporer d'autres additifs aux compositions d'huiles lubrifiantes conformes à l'invention. Ces additifs comprennent des agents antioxydants ou des inhibiteurs d'oxydation, des agents dispersants, des inhibiteurs de rouille, des agents anticorrosion, etc. Présentent un intérêt particulier, les sulfonates superbasiqes. D'autres types d'additifs pour huiles lubrifiantes que l'on peut utiliser comprennent des agents antimousses, des agents stabilisants, des agents antisouillure, des agents conférant de la viscosité, des agents anticliquetis, des agents d'amélioration du point de goutte,

des agents antibruit ou antigrincement, des agents conférant de la résistance aux pressions extrêmes, des agents de réglage de l'odeur et analogues.

Exemples

5 Exemple A - Préparation typique d'un alkylphénol sulfuré

 Dans un récipient de réaction, on a introduit 18.100 parties de phénol alkylé par du propylène tétramère, 750 parties d'oxyde de calcium et 4620 parties de soufre, cepen-
10 dant que l'on maintenait la température à 104°C. On a ensuite élevé la température à 130-136°C et on a introduit 580 parties d'éthylène-glycol. De l'acide sulfhydrique se dégagea et on a maintenu un lent balayage d'azote dans la partie supérieure du réacteur. On a lentement élevé la température jusqu'à 169-171°C
15 et on a maintenu cette température pendant une période de 6 heures. On a ensuite refroidi le mélange et on a isolé le produit.

 Les exemples qui suivent sont présentés aux fins d'illustrer la mise en oeuvre pratique de formes de réalisation spécifiques du procédé selon l'invention et il est bien évident
20 que ces exemples ne limitent l'invention en aucune manière.

Exemple 1

 a) Dans un ballon d'une contenance de 2 litres, on a introduit du phénol (235 g, 2,5 moles) on a recouvert le produit d'une atmosphère d'azote et on l'a chauffé à 45°C. On a ensuite
25 lentement ajouté du trichlorure de bore (45 g). On a ensuite ajouté 170 g supplémentaires de phénol et on a agité le mélange pendant 15 minutes à une température de 45-46°C.

 b) A 259 g du mélange ci-dessus, on a ajouté 440 g (1 mole) de polyisobutène (possédant une moyenne de 32 atomes
30 de carbone par molécule et un poids moléculaire moyen en nombre de 440), en l'espace de 15 minutes. On a ensuite élevé la température du mélange réactionnel jusqu'à 72°C et on l'a ensuite portée à 95°C, puis on a maintenu le mélange à cette dernière température pendant 3 heures. On a refroidi le mélange jusqu'à
35 50°C et on l'a lavé une fois avec 250 ml d'hexanes mixtes et 200 ml d'eau, deux fois avec de l'eau et on l'a ensuite agité avec 100 ml d'une solution aqueuse à 5% de bicarbonate de sodium. On a de nouveau lavé le mélange avec de l'eau et on l'a ensuite séché sur du sulfate de magnésium. On a filtré le mélange à
40 travers de la laine de verre et on l'a distillé à 189°C sous une

2424956

pression de 0,8 mm de Hg, de façon à obtenir 308 g de produit possédant un équivalent en poids de 529.

- c) On a chauffé à 70°C un ballon d'une contenance de 3 litres, contenant 250 g d'huile diluante, 527 g (1,82 éq.) de phénol alkylé par du propylène tétramère, 308 g (0,58 éq.) de phénol alkylé par du polyisobutène (préparé de la manière décrite en 1(b) ci-dessus) et 255 g (0,6 éq.) d'alkylphénol sulfuré (préparé de la manière décrite à l'exemple A) et on a ensuite introduit 155 g (1,5 mole) de diéthylène triamine.
- 10 Après une agitation de 10 minutes, on a ajouté 17 g de paraformaldéhyde à 95% (2,25 moles de formaldéhyde). On a chauffé le mélange jusqu'à 125-132°C pendant 2 heures et on l'a ensuite refroidi jusqu'à 100°C, période au bout de laquelle on a ajouté 93 g (1,5 mole) d'éthylène-glycol. Après une agitation de 10
- 15 minutes, on a ajouté 111 g (1,5 mole) d'hydroxyde de calcium. On a chauffé le mélange jusqu'à 175-180°C pendant 2 heures et on l'a ensuite distillé à 202°C sous une pression de 20 mm de Hg. On a ajouté l'huile diluante (75 g) et on a filtré le mélange à 150°C à travers de la terre à diatomées. Le produit possédait
- 20 un indice d'alcalinité de 229, contenait 3,06% d'azote et 4,0% de calcium et possédait une viscosité de 5702 secondes Saybolt Universelles (SSU) à 99°C.

Exemple 2

- a) Dans un ballon d'une contenance de 2 litres, on a
- 25 introduit 191 g d'un complexe de BF_3 et de phénol tel que préparé à l'exemple 1, contenant 10% de BF_3 et 172 g (1,83 mole) de phénol. On a chauffé le ballon à 50°C, sous atmosphère d'azote et on y a ensuite introduit, goutte à goutte et en l'espace de 1,25
- 30 heure, 695 g (0,73 mole) de polybutène (possédant une moyenne de 24 atomes de carbone par molécule et un poids moléculaire moyen en nombre de 950). On a chauffé le mélange à 90°C et on l'a maintenu pendant 3 heures à 83-85°C. Après repos jusqu'au lendemain, on a chauffé le mélange à 60°C et on y a ajouté 300 ml d'hexanes mixtes et 200 ml d'eau chaude. On a séparé la phase
- 35 hexanique et on l'a lavée à deux reprises avec de l'eau. On a ensuite mis le produit en suspension à 50°C dans une solution aqueuse de bicarbonate, on l'a de nouveau lavé à l'eau et on l'a séché sur du sulfate de magnésium. On a filtré le produit à travers de la laine de verre et on l'a distillé à 184°C à 0,8 mm
- 40 de Hg de façon à donner 550 g d'un produit possédant un équivalent

de poids de 748.

- b) A un ballon d'une contenance de 3 litres, contenant 250 g d'huile diluante, 540 g (1,8 éq.) de phénol alkylé par du propylène t'ramère, 225 g (0,6 éq.) d'alkylphénol sulfuré
5 (préparé de la manière décrite à l'exemple A), 450 g (0,6 éq.) de phénol alkylé par du polyisobutène (préparé comme décrit en 2(a) ci-dessus) et 156 g (1,5 mole) de diéthylène triamine, on a ajouté, à 70°C, 71 g (2,25 moles) de paraformaldéhyde à 95%.
10 On a chauffé le mélange à 130°C pendant 1 heure, on y a ajouté 80 g d'une huile diluante supplémentaire et on a filtré le produit à travers de la terre à diatomées et on l'a ensuite distillé à 200°C sous une pression de 0,1 à 0,2 mm de Hg. Le produit avait un indice d'alcalinité de 225, contenait 3,11% d'azote et 3,11% de calcium et possédait une viscosité de 9219 SSU à 99°C.

15 Exemple 3

- On a testé les composés conformes à l'invention dans des compositions d'huiles lubrifiantes conformément au test de Caterpillar 1-G bien connu. Conformément à cet essai, on a fait fonctionner un moteur diesel monocylindre possédant un
20 alésage de 130,2 mm et une course de 165,1 mm, dans les conditions qui suivent : calage ou distribution : 8° avant le point mort haut ; pression effective moyenne au frein : 9,87 kg/cm² ; C.V. au frein : 42 ; 6172 kilojoules par minute ; vitesse : 1800 tpm ; pression absolue de l'air d'admission : 134,6 mm de
25 Hg ; température de l'air entrant : 124°C ; température de l'eau à la sortie : 88°C ; et teneur en soufre du carburant : 0,4% en poids.

- A la fin de chaque période de fonctionnement de 12 heures, on a prélevé une quantité suffisante d'huile du carter
30 pour permettre l'addition de 0,94 litre d'huile. Au cours de l'essai des compositions d'huiles lubrifiantes conformes à l'invention, on a effectué l'essai 1-G pendant 60 heures. Au bout de cette période, on a démonté le moteur et on en a évalué la propreté. On cote la propreté des plages entre les rainures ou
35 logements des segments selon une échelle de 0 à 800, 0 représentant la propreté et 800 représentant des dépôts noirs. On évalue la propreté des rainures ou logements des segments à l'aide d'une échelle variant de 0 à 100% de charge de la rainure, 0 représentant la propreté. On évalue la propreté de la jupe du
40 piston en lui attribuant une cote de 0 à 10, 0 représentant la

2424956

malpropreté et 10 représentant la propreté.

L'huile de base utilisée pour la réalisation de ces essais était une huile de base du Mid-continent (produit de l'Oklahoma, Kansas et Nord du Texas) SAE 30, contenant une quantité
5 suffisante de l'additif soumis à l'essai pour donner un indice d'alcalinité de 10. Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit.

TABLEAU I

Essai Caterpillar 1-G

10	Produit de l'exemple	Rainures	Plages entre rainures	Jupe
	<u>1</u>	<u>48,8-19,8-1,0-0,5</u>	<u>745-150-45</u>	<u>9,2</u>
		71-22,6-1,9-1,0	765-305-115	8,0

15

20

25

30

35

40

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'un additif pour huile lubrifiante, caractérisé en ce que l'on condense du formaldéhyde et une polyamine avec un mélange phénolique contenant du soufre constitué de 1°) 5 à 40 % d'un alkylphénol sulfuré et 2°) 95 à 60 % d'un phénol alkylé par du polyisobutène de 16 à 128 atomes de carbone ou d'un mélange dudit phénol alkylé par du polyisobutène et de phénol alkylé par un tétramère du propylène.
- 2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on condense 0,5 à 0,85 mole de formaldéhyde, au moins 0,3 mole d'une polyamine et 1,0 mole d'un mélange phénolique contenant du soufre constitué de 1) 5 à 40 % d'un alkylphénol sulfuré et 2) 95 à 60 % de phénol alkylé par du polyisobutène de 16 à 128 atomes de carbone ou d'un mélange dudit phénol alkylé par du polyisobutène et de phénol alkylé par un tétramère du propylène.
- 3 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on neutralise le produit de condensation par un oxyde de métal alcalino-terreux ou un hydroxyde de métal alcalino-terreux, de manière à produire un sel de métal alcalino-terreux du produit de condensation.
- 4 - Produit obtenu par mise en oeuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3.
- 5 - Additif pour huile lubrifiante choisi parmi un produit de condensation d'une base de Mannich et ses sels de métaux alcalino-terreux, caractérisé en ce que l'on prépare la base de Mannich en condensant du formaldéhyde et une polyamine avec un mélange phénolique contenant du soufre constitué de 1) 5 à 40 % d'un alkylphénol sulfuré et 2) 95 à 60 % de phénol alkylé par du polyisobutène de 16 à 128 atomes de carbone ou d'un mélange dudit phénol alkylé par du polyisobutène et de phénol alkylé par un tétramère du propylène.
- 6 - Additif selon la revendication 5, caractérisé en ce que le produit de condensation de Mannich est son sel de calcium et en ce que le polyisobutène contient de 32 à 100 atomes de carbone.
- 7 - Additif selon la revendication 5, caractérisé en ce que le produit de condensation de Mannich est son sel de ma-

gnésium et en ce que le polyisobutène contient de 32 à 100 atomes de carbone.

8 - Additif suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le composant (2) est constitué de 95 à 30 % de phénol alkylé par un propylène tétramère et 5 à 70 % de phénol alkylé par un polyisobutène d'environ 16 à 128 atomes de carbone.

9 - Composition d'huile lubrifiante, comprenant une huile de viscosité pour lubrification, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 40 % en poids d'un additif pour huile lubrifiante suivant l'une quelconque des revendications 5, 6, 7 ou 8.

10 - Concentré d'huile lubrifiante, caractérisé en ce qu'il est formé de 15 à 60 % en poids d'une huile de viscosité pour lubrification et de 85 à 40 % en poids d'un additif pour huile lubrifiante suivant l'une quelconque des revendications 5, 6, 7 ou 8.

